

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-63415
(P2000-63415A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 F 4/642
10/00

識別記号

F I
C 0 8 F 4/642
10/00テマコード* (参考)
4 J 0 2 8
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 65 頁)

(21) 出願番号 特願平10-227992
(22) 出願日 平成10年8月12日 (1998.8.12)(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72) 発明者 斎藤 純治
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内
(72) 発明者 山本 邦雄
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内
(74) 代理人 100081994
弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

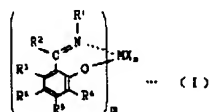
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】優れた重合活性を示し、分子量分布の広い重合体が得られるオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供すること。

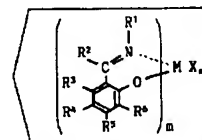
【解決手段】オレフィン重合用触媒は、(A)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物、(B)下記式(I)の遷移金属化合物、および(C)有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物からなる。式(I)において、Mは周期表第3～11族の遷移金属；mは1～6；R¹は炭化水素基など；R²～R⁵はH、ハロゲン、炭化水素基など；R⁶はハロゲン、炭化水素基など；nはMの価数を満たす数；Xはハロゲン、炭化水素基などである。

【化1】



(A) 遷移金属成分

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物

M：周期表第3～11族の遷移金属原子
R¹～R⁶：水素、炭化水素基等
m：1～6、n：Mの価数を満たす数
X：ハロゲン、炭化水素基等

(B) 有機金属成分

有機金属化合物

有機アルミニウムオキシ化合物

遷移金属化合物と反応して
イオン対を形成する化合物

(C) 第3成分

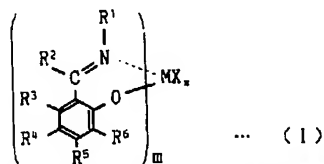
(担体)

オレフィン

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物と、(B) 下記一般式(1)で表される遷移金属化合物と、(C) (C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3) 遷移金属化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化1】



(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、

mは、1～6の整数を示し、

R¹～R⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

また、mが2以上の場合にはR¹～R⁶で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく、

nは、Mの価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項2】請求項1に記載の遷移金属化合物(A)と、遷移金属化合物(B)と、(C-1)有機金属化合物、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(C-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)に加えて、担体(D)を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項3】請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは高い重合活性を有し、分子量分布が広いオレフィン(共)重合体を得られるような新規なオ

レフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関する。

【0002】

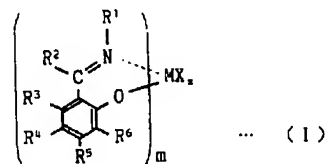
【発明の技術的背景】従来からエチレン重合体、エチレン・α-オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、およびバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。

【0003】また、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒としてジルコニウムなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノキサン)とからなるチーグラ型触媒が知られている。

【0004】さらに最近新しいオレフィン重合触媒として、本願出願人は特願平10-132706号として、一般式(1)で表されるサリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物を提案した。この錯体は、高いオレフィン重合活性を示す。

【0005】

【化2】



【0006】ところでエチレン重合体などのポリオレフィンは、機械的強度、耐薬品性などに優れているため、種々の成形用材料として用いられている。しかしながら上記のようなサリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物からなる触媒は、高い重合活性を有しているが、これを用いて得られるオレフィン重合体は、分子量分布が狭く成形性が必ずしも良好ではない。このため、高い重合活性を損なうことなく、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン重合体を得られるような、サリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物を含む触媒の改良が望まれている。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、高い重合活性を有し、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン(共)重合体を得られるようなオレフィン重合用触媒を提供することを目的としている。

【0008】また本発明は、このような良好な性質の触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

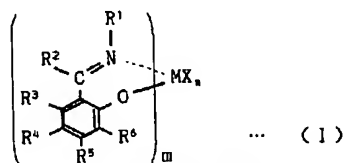
【0009】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物と、(B)下記一般式

(I) で表される遷移金属化合物と、(C) (C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3) 遷移金属化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴としている。

【0010】

【化3】



【0011】(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、1～6の整数を示し、R¹～R⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、mが2以上の場合にはR¹～R⁶で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0012】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記遷移金属化合物(A)と、遷移金属化合物(B)と、(C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物および(C-3) 遷移金属化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)に加えて、担体(D)を含んでいてもよい。

【0013】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【0014】

【発明の具体的な説明】以下、本発明におけるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0015】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0016】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物と、(B) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(C) (C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3) 遷移金属化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されている。

【0017】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各触媒成分について説明する。

(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物

本発明で用いられるシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物(A)は、下記一般式(II-1)で表される遷移金属化合物である。

【0018】M¹ L_x … (II-1)

式中、M¹ は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

【0019】xは遷移金属原子M¹の原子価であり、遷移金属原子M¹に配位する配位子Lの個数を示す。Lは遷移金属原子に配位する配位子を示し、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子である。

【0020】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基またはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、炭素原子数が1～20の(ハロゲン化)炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

【0021】上記一般式(II-1)で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、(置換)アルキレン基、(置換)シリレン基などの2価の結合基を介して結合されていてもよい。このような2個のシクロペンタジエニル骨格を

有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物としては後述するような一般式(II-3)で表される遷移金属化合物が挙げられる。

【0022】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0023】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリーールアルコキシ基などが挙げられる。

【0024】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロロベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0025】ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられ

る。

【0026】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。このような遷移金属化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(II-2)で示される。

【0027】 $R^{31}R^{32}R^{33}R^{34}M^1 \dots$ (II-2)

式中、 M^1 は、前記と同様の周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム原子である。

【0028】 R^{31} は、シクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）を示し、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} は、互いに同一でも異なってもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）、炭素原子数が1~20の（ハロゲン化）炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示す。

【0029】本発明では上記一般式(II-2)で示される遷移金属化合物において、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である化合物、たとえば R^{31} および R^{32} がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である化合物が好ましく用いられる。また、 R^{31} および R^{32} がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である場合、 R^{33} および R^{34} はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、スルフォネート基、ハロゲン原子または水素原子であることが好ましい。

【0030】以下に、前記一般式(II-1)で表され、 M^1 がジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルフォネート）、ビス（4,5,6,7-テトラヒドリンデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）

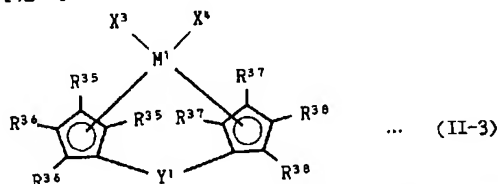
ル) ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルフォネート)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0031】なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は、1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は、1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-, i-, sec-, tert-などの異性体を含む。

【0032】また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置換えた化合物を挙げることできる。2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物としては、たとえば下記式(II-3)で表される化合物が挙げられる。

【0033】

【化4】



【0034】式中、M¹は、周期表第4族の遷移金属原

子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R³⁵、R³⁶、R³⁷およびR³⁸は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、窒素含有基、リン含有基、ハロゲン原子または水素原子を示す。R³⁵、R³⁶、R³⁷およびR³⁸で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。なお、R³⁵、R³⁶、R³⁷およびR³⁸が各々2ヶ所に表示されているが、それぞれたとえばR³⁵とR³⁵などは、同一の基でもよくまた相異なる基でもよい。Rで示される基のうち同一のサフィックスのものは、それらを継いで、環を形成する場合の好ましい組み合わせを示している。

【0035】炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、前記シと同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられる。

【0036】これらの炭化水素基が結合して形成する環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および前記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。

【0037】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基および前記シと同様のアルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0038】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などが挙げられる。ケイ素含有基としては、前記シと同様のモノ炭化水素置換シリル、ジ炭化水素置換シリル、トリ炭化水素置換シリル、炭化水素置換シリルのシリルエーテル、ケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0039】窒素含有基としてはアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0040】リン含有基としてはジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、前記シと同様のものが挙げられる。

【0041】これらのうち炭素原子数が1~20の炭化水素基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素原子数が1~4の

炭化水素基、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環上の水素原子がメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*tert*-ブチルなどのアルキル基で置換された基であることが好ましい。

【0042】 X^3 および X^4 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。

【0043】炭素原子数1～20の炭化水素基としては、前記Lと同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられる。

【0044】炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基および前記Lと同様のアルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0045】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、および前記Lと同様のスルフォネート基、スルフィネート基などが挙げられる。ケイ素含有基としては、前記L同様のケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基が挙げられる。

【0046】ハロゲン原子としては、前記L同様の基および原子を挙げることができる。これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

【0047】 Y^1 は、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{39}$ 、 $-P(R^{39})-$ 、 $-P(O)(R^{39})-$ 、 $-BR^{39}$ 、または $-AlR^{39}-$ 〔ただし、 R^{39} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である〕を示す。

【0048】炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基として具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基；ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などが挙げられる。

【0049】炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基として具体的には、クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化した基などが挙げられる。

【0050】2価のケイ素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(*n*-プロピル)シリレン、ジ(*i*-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(*p*-トリル)シリレン、ジ(*p*-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン基；アルキルアリールシリレン基；アリールシリレン基；テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン基；アルキルアリールジシリレン基；アリールジシリレン基などが挙げられる。

【0051】2価のゲルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。2価のスズ含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基などが挙げられる。

【0052】また、 R^{39} は、前記Lと同様の炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基またはハロゲン原子である。これらのうち、ジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基が特に好ましい。

【0053】以下に、前記一般式(II-3)で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。エチレン-ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(*p*-トルエンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(*p*-クロロベンゼンスルフォネート)、エチレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス(シクロペンタジエニル)(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、ジメチルシリレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレ

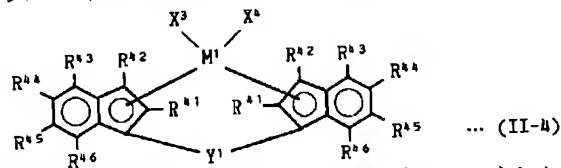
ン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-メチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(4-メチルシクロ

ペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0054】また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。本発明では、前記式(II-3)で表される遷移金属化合物としてより具体的には下記一般式(II-4)または(II-5)で表される遷移金属化合物が挙げられる。

【0055】

【化5】



【0056】式中、M¹は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R^{A1}は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~6の炭化水素基を示し、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基；ビニル、プロペニルなどのアルケニル基などが挙げられる。

【0057】これらのうちインデニル基に結合した炭素原子が1級のアルキル基が好ましく、さらに炭素原子数が1~4のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

【0058】R^{A2}、R^{A4}、R^{A5}およびR^{A6}は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子またはR^{A1}と同様の炭素原子数が1~6の炭化水素基を示す。R^{A3}は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が6~16のアリール基を示し、具体的には、フェニル、α-ナフチル、β-ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどが挙げられる。これらのうちフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルであることが好ましい。

【0059】これらのアリール基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロ

ピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、α-またはβ-ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどのアリール基などの炭素原子数が1~20の炭化水素基；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換されていてもよい。

【0060】X³ およびX⁴ は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(II-3)中のX³ およびX⁴ と同様である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましい。

【0061】Y¹ は、前記一般式(II-3)中のY¹ と同様である。これらのうち、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることがより好ましい。

【0062】以下に上記一般式(II-4)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス(1-(2-メチル-4-フェニルインデニル))ジルコ

[illegible][illegible]

- (2-*i*-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4- (9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-ネオペンチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*n*-ヘキシル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*n*-ヘキシル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (4-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレン-ビス {1- (2-*n*-プロピル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミル-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミル-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミル-ビス {1- (2-*n*-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

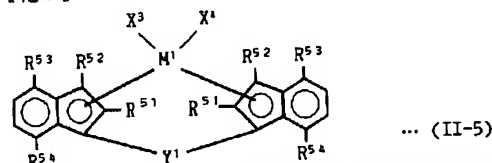
【0063】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。本発明では、通常前記一般式 (II-4) で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0064】このような一般式 (II-4) で表される遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288 (1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて製造することができる。

【0065】次に、一般式 (II-5) で表される遷移金属化合物について説明する。

【0066】

【化6】



【0067】式中、M¹ は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R⁵¹ および R⁵² は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、窒素含有基、リン含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、具体的には、前記R³⁵~R³⁸と同様の原子または基が挙げられる。

【0068】これらのうちR⁵¹ は、炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1~3の炭化水素基であることが好ましい。

【0069】R⁵² は、水素原子または炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子または、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1~3の炭化水素基であることが好ましい。

【0070】R⁵³ および R⁵⁴ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~20のアルキル基を示し、具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基などが挙げられる。

【0071】これらのうちR⁵³ は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。X³ および X⁴ は、互いに同一でも異なっていてもよく、前記一般式 (II-3) 中のX³ および X⁴ と同様である。

【0072】Y¹ は、前記一般式 (II-3) 中のY¹ と同様である。以下に上記一般式 (II-5) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-*n*-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-

-ジメチル-4-i-プロピルインデニル} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル) シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル) シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル) シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル) シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル)} ジルコニウムジブロミド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル

[illegible]

コニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス{1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)}ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)}ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)}ジルコニウム-ビス(メタンスルフォネート)、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)}ジルコニウム-ビス(p-フェニルスルフィナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-3-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチル-4,6-ジ-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-エチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2-メチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス{1-(2,4,7-トリメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-イソプロピリデン-ビス{1-(2,4,7-トリメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリドなど。

【0073】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。これらの中で、4位にi-プロピル、sec-ブチル、tert-ブチル基などの分岐アルキル基を有するものが、特に好ましい。

【0074】本発明では、通常前記一般式(II-5)で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。上記のような一般式(II-5)で表される遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。

【0075】また、本発明では、周期表第4族の遷移金属化合物(A)として下記式(III-1)で表される化合物を用いることもできる。



式中、 M^1 は周期表第4族の遷移金属原子を示す。

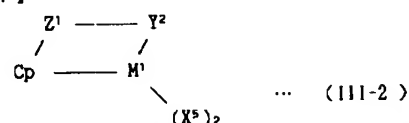
【0076】 L^2 は、非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属 M^1 活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、 X^{52} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または20個以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。

【0077】このような一般式(III-1)で表される化合物のうちでは、下記式(III-2)で表される化合物が

好ましい。

【0078】

【化7】



【0079】式中、 M^1 は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 Cp は、 M^1 に π 結合しており、かつ置換基 Z を有する置換シクロペンタジエニル基またはその誘導体を示す。

【0080】 Z^1 は、酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の元素を含む配位子を示し、たとえば $-Si(R^{55})_2-$ 、 $-C(R^{55})_2-$ 、 $-Si(R^{55})_2Si(R^{55})_2-$ 、 $-C(R^{55})_2C(R^{55})_2-$ 、 $-C(R^{55})_2C(R^{55})_2C(R^{55})_2-$ 、 $-C(R^{55})=C(R^{55})-$ 、 $-C(R^{55})_2Si(R^{55})_2-$ 、 $-Ge(R^{55})_2-$ などである。

【0081】 Y^2 は、窒素原子、リン原子、酸素原子またはイオウ原子を含む配位子を示し、たとえば $-N(R^{52})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-P(R^{52})-$ などである。また Z^1 と Y^2 とで縮合環を形成してもよい。

【0082】上記 R^{55} は水素原子または20個までの非水素原子をもつアルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール基またはそれらの組合せから選ばれた基であり、 R^{52} は炭素原子数1~10のアルキル、炭素原子数6~10のアリール基若しくは炭素原子数7~10のアラルキル基であるか、または1個若しくはそれ以上の R^{55} と30個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。

【0083】以下に上記一般式(III-2)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。(tert-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(tert-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-メチレンチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジクロリド、(ベンジルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジル

など。

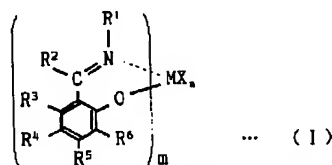
【0084】以上のような遷移金属化合物(A)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(B) 遷移金属化合物

本発明で用いられる(B)遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される化合物である。

【0085】

【化8】



【0086】(なお、N……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもいなくてもよい。)

一般式(I)中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子(3族にはランタノイドも含まれる)を示し、好ましくは3～9族(3族にはランタノイドも含まれる)の金属原子であり、より好ましくは3～5族および9族の金属原子であり、特に好ましくは4族または5族の金属原子である。具体的には、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウムなどであり、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、コバルト、ロジウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0087】mは、1～6、好ましくは1～4の整数を示す。R¹～R⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環状化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0088】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子

数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル、is- α -プロピルフェニル、 α -ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ- α -ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0089】上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

【0090】また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環状化合物残基；アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシ基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジール基、ボラントリール基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

【0091】これらのうち、特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、 α -ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

【0092】酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、上記例示したもの

と同様のものが挙げられる。ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1~30、好ましくは1~20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0093】ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

【0094】ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。次に上記で説明したR¹~R⁶の例について、より具体的に説明する。

【0095】酸素含有基のうち、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが、アリーロキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが、エステル基としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが好ましく例示される。

【0096】窒素含有基のうち、アミド基としては、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが、アミノ基としては、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが、イミド基としては、アセトイミド、ベンズイミドなどが、イミノ基としては、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが好ましく例示される。

【0097】イオウ含有基のうち、アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ等が、アリールチオ基としては、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナリルチオ等が、チオエステル基としては、アセチルチオ、ベ

ンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどが、スルホンエステル基としては、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが、スルホンアミド基としては、フェニルスルホンアミド、*N*-メチルスルホンアミド、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミドなどが好ましく挙げられる。

【0098】なお、R⁶ は水素以外の置換基であることが好ましい。すなわち、R⁶ はハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基が好ましい。特にR⁶ は、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、アミノ基、イミド基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基またはヒドロキシ基であることが好ましく、さらにハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基であることが好ましい。

【0099】R⁶ として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3~30、好ましくは3~20の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、トリフェニルなどの炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が1~30、好ましくは1~20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数が1~30、好ましくは1~20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基またはアリーロキシ基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。

【0100】R⁶ として好ましい炭化水素置換シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。特に好ましくは、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、イソフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。

【0101】本発明では、R⁶ としては特に、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチルなどの炭素原子数が3~30、好ましくは3~2

0の分岐状アルキル基、およびこれらの基の水素原子を炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基で置換した基(クミル基など)、アダマンチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基から選ばれる基であることが好ましく、あるいはフェニル、ナフチル、フルオレニル、アントラニル、フェナントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基、または炭化水素置換シリル基であることも好ましい。

【0102】 $R^1 \sim R^6$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0103】また、 m が2以上の場合には、 $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよい。さらに、 m が2以上の場合には R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同士、 R^4 同士、 R^5 同士、 R^6 同士は、互いに同一でも異なってもよい。

【0104】 n は、 M の価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。なお、 n が2以上の場合には、互いに同一であっても、異なってもよい。

【0105】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

【0106】これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。ヘテロ環式化合物残基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0107】酸素含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0108】イオウ含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、*p*-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、*p*-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、*p*-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0109】窒素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0110】ホウ素含有基として具体的には、 BR_4 (R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す)が挙げられる。リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基(ホスフィド基)；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0111】ケイ素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチル

シリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0112】ゲルマニウム含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

【0113】スズ含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

【0114】ハロゲン含有基として具体的には、 $P F_6$ 、 $B F_4$ などのフッ素含有基、 $C l O_4$ 、 $S b C l_6$ などの塩素含有基、 $I O_4$ などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0115】アルミニウム含有基として具体的には、 $A l R_4$ (R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

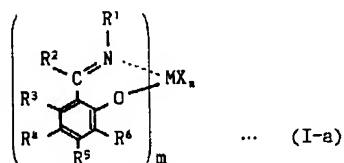
【0116】なお、 n が2以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

遷移金属化合物 (I-a)

このような一般式 (I) で表される遷移金属化合物としては、下記一般式 (I-a) で表される化合物がある。

【0117】

【化9】



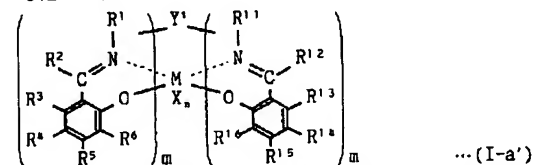
【0118】(式中、 M は周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、 m は、1～6の整数を示し、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、 m が2以上の場合には $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく(但し、 R^1 同士が結合されることはない)、 n は、 M の価数を満たす数であり、 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示さ

れる複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。) 式 (I-a) 中、 M 、 m 、 $R^1 \sim R^6$ 、 n および X は、前記式 (I) と同義である。

【0119】前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物において、 m が2であり、 $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基(但し、 R^1 同士を除く)が連結されている化合物は、たとえば下記一般式 (I-a') で表される化合物である。

【0120】

【化10】



【0121】式 (I-a') 中、 M 、 $R^1 \sim R^6$ 、 X は、それぞれ前記一般式 (I-a-1) の場合と同じであり、 $R^{11} \sim R^{16}$ は $R^1 \sim R^6$ と同じである。特に好ましくは以下のような基が挙げられる。

【0122】 $R^1 \sim R^{16}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基などを示し、具体的には $R^1 \sim R^6$ と同様の原子または基を示す。 $R^1 \sim R^{16}$ のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基は互いに連結して脂肪族環、芳香族環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよい。

【0123】 Y' は、 $R^1 \sim R^6$ から選ばれる少なくとも1つ以上の基と、 $R^{11} \sim R^{16}$ から選ばれる少なくとも1つ以上の基とを結合する(ただし、 R^1 と R^{11} とが結合する場合を除く。)結合基または単結合である。

【0124】 Y' で示される結合基としては、酸素、硫黄、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、硼素などの中から選ばれる少なくとも1種の元素を含む基が挙げられ、具体的には $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ などのカルコゲン原子含有基； $-NH-$ 、 $-N(CH_3)_2-$ 、 $-PH-$ 、 $-P(CH_3)_2-$ などの窒素またはリン原子含有基； $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ などの炭素原子数が1～20の炭化水素基；ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6～20の環状不飽和炭化水素残基；ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3～20のヘテロ環式化合物残基； $-SiH_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ などのケイ素原子含有基、 $-SnH_2-$ 、 $-Sn(CH_3)_2-$ などのスズ原子含有基； $-BH-$ 、 $-B(CH_3)-$ 、 $-BF-$ などの硼素原子含有基など、あるいは単結合が挙げられる。

【0125】以下に、上記一般式 (I-a') で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定され

るものではない。なお、下記具体例においてMは遷移金属元素であり、個々には、Sc(III)、Ti(III)、Ti(IV)、Zr(III)、Zr(IV)、Hf(IV)、V(IV)、Nb(V)、Ta(V)、Co(II)、Co(III)、Rh(II)、Rh(III)、Rh(IV)を示すが、これらに限定されるものではない。これらのなかでは特に、Ti(IV)、Zr(IV)、Hf(IV)が好ましい。

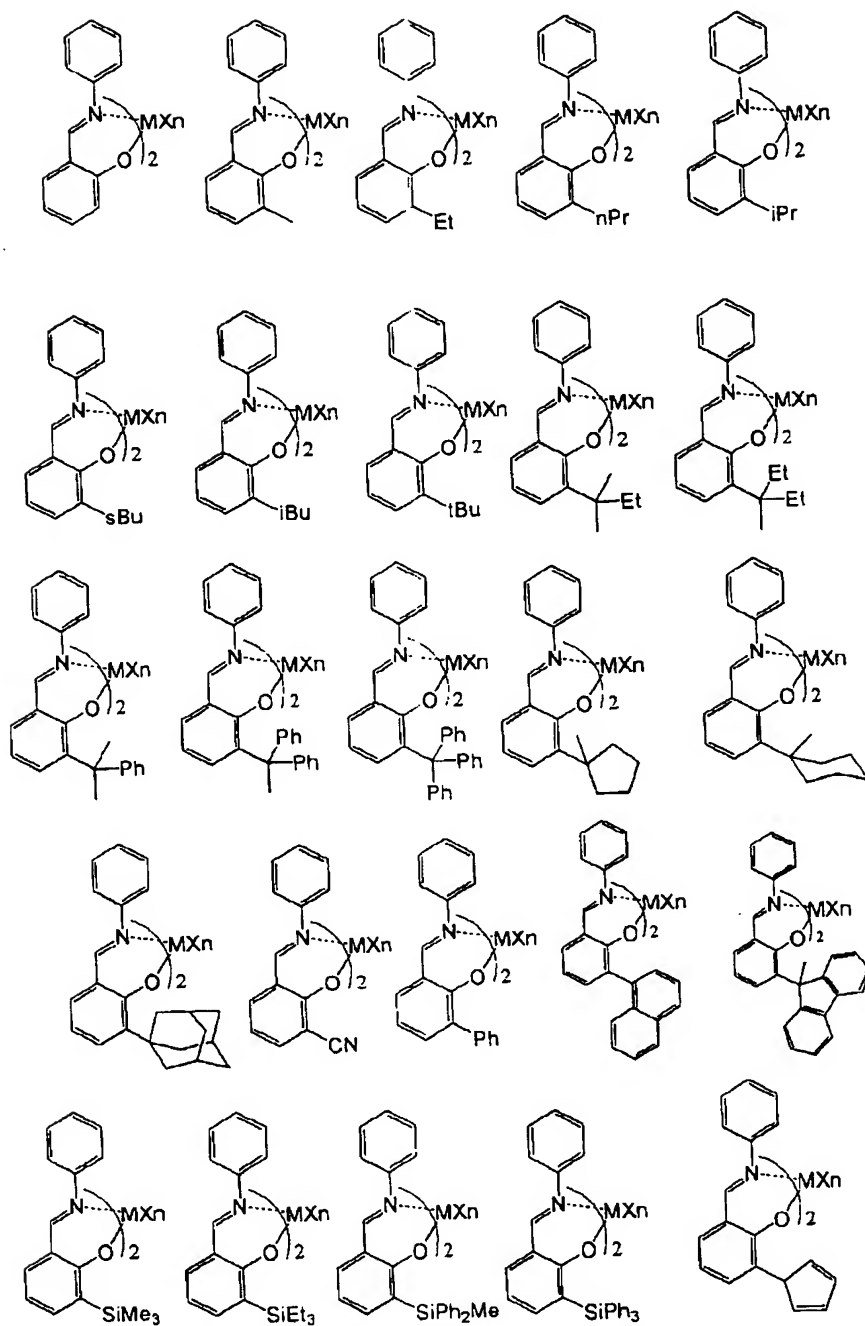
【0126】Xは、Cl、Br等のハロゲン、もしくはメチル等のアルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、Xが複数ある場合は、これらは同じ

であっても、異なっても良い。

【0127】nは金属Mの価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属ではn=0、3価金属ではn=1、4価金属ではn=2、5価金属ではn=3になる。たとえば金属がTi(IV)の場合はn=2であり、Zr(IV)の場合はn=2であり、Hf(IV)の場合はn=2である。

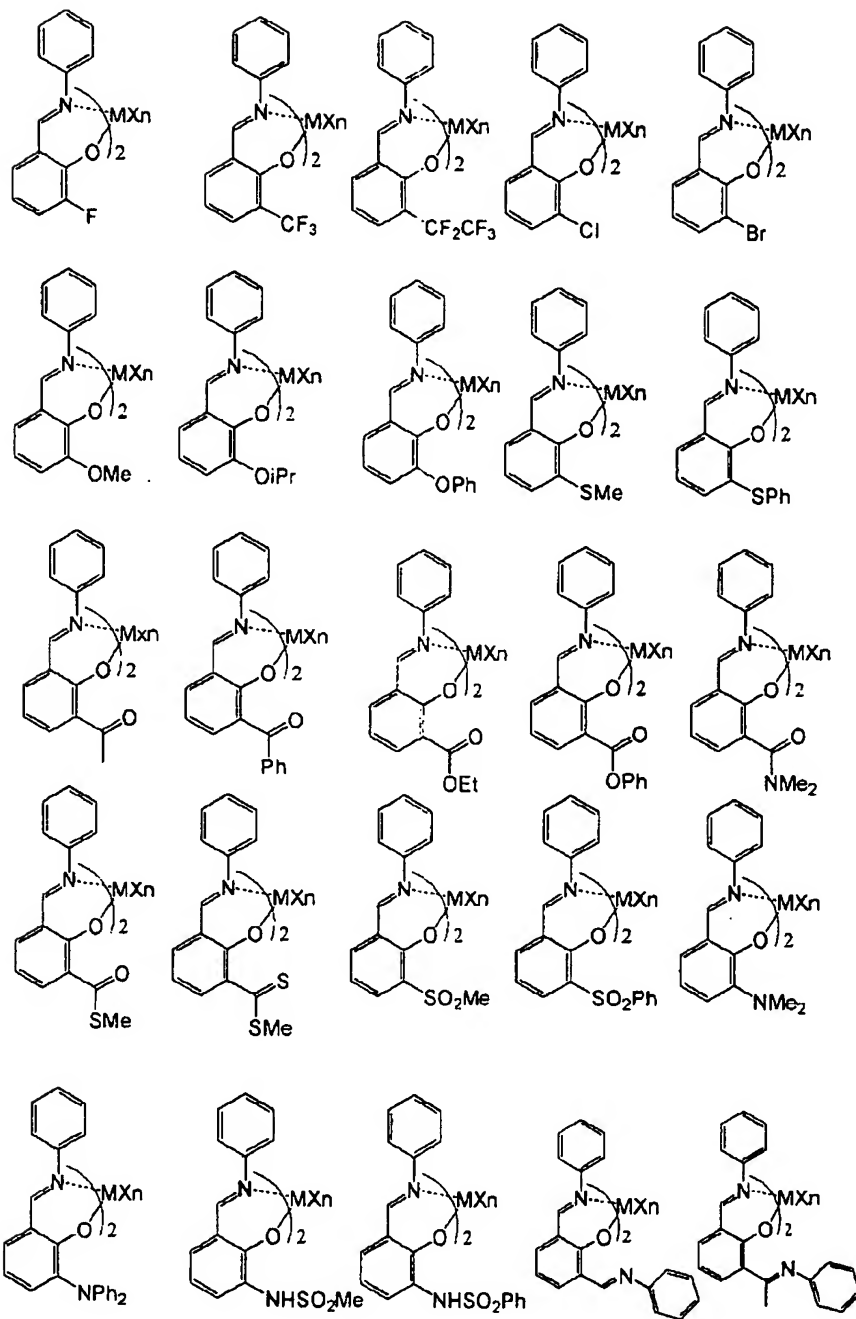
【0128】

【化11】



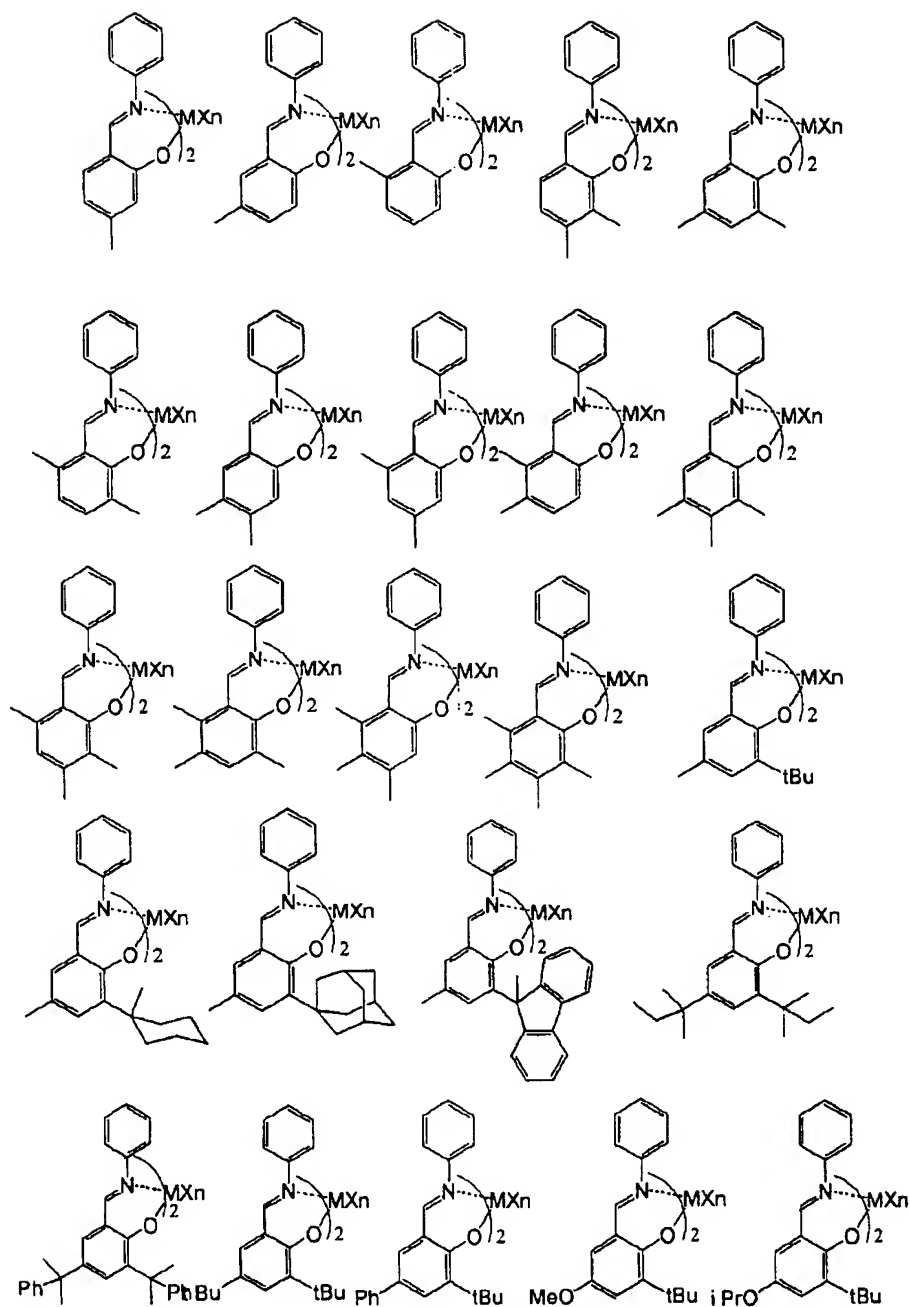
【0129】

【化12】



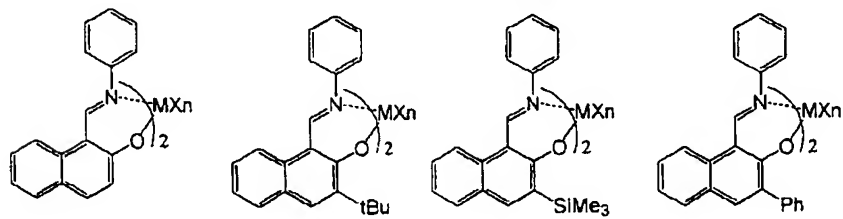
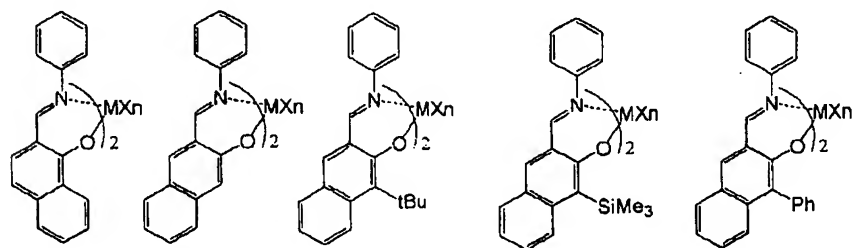
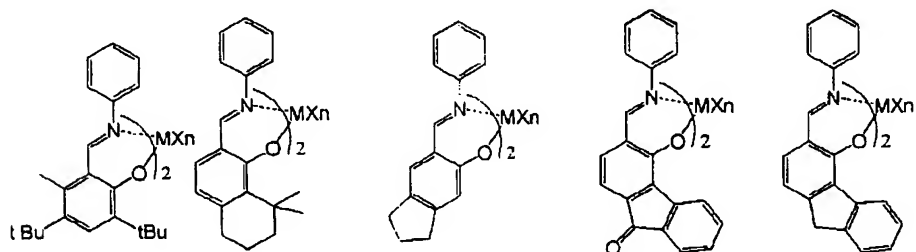
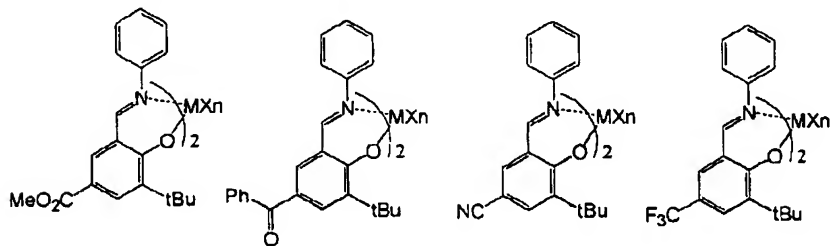
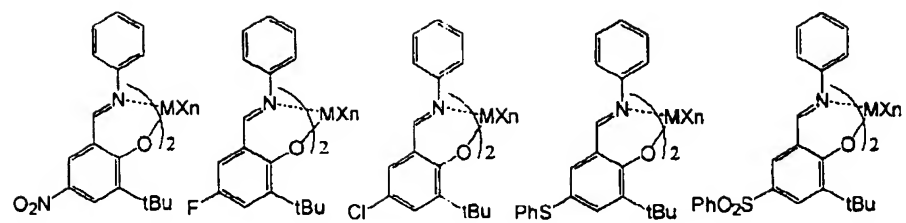
【0130】

【化13】



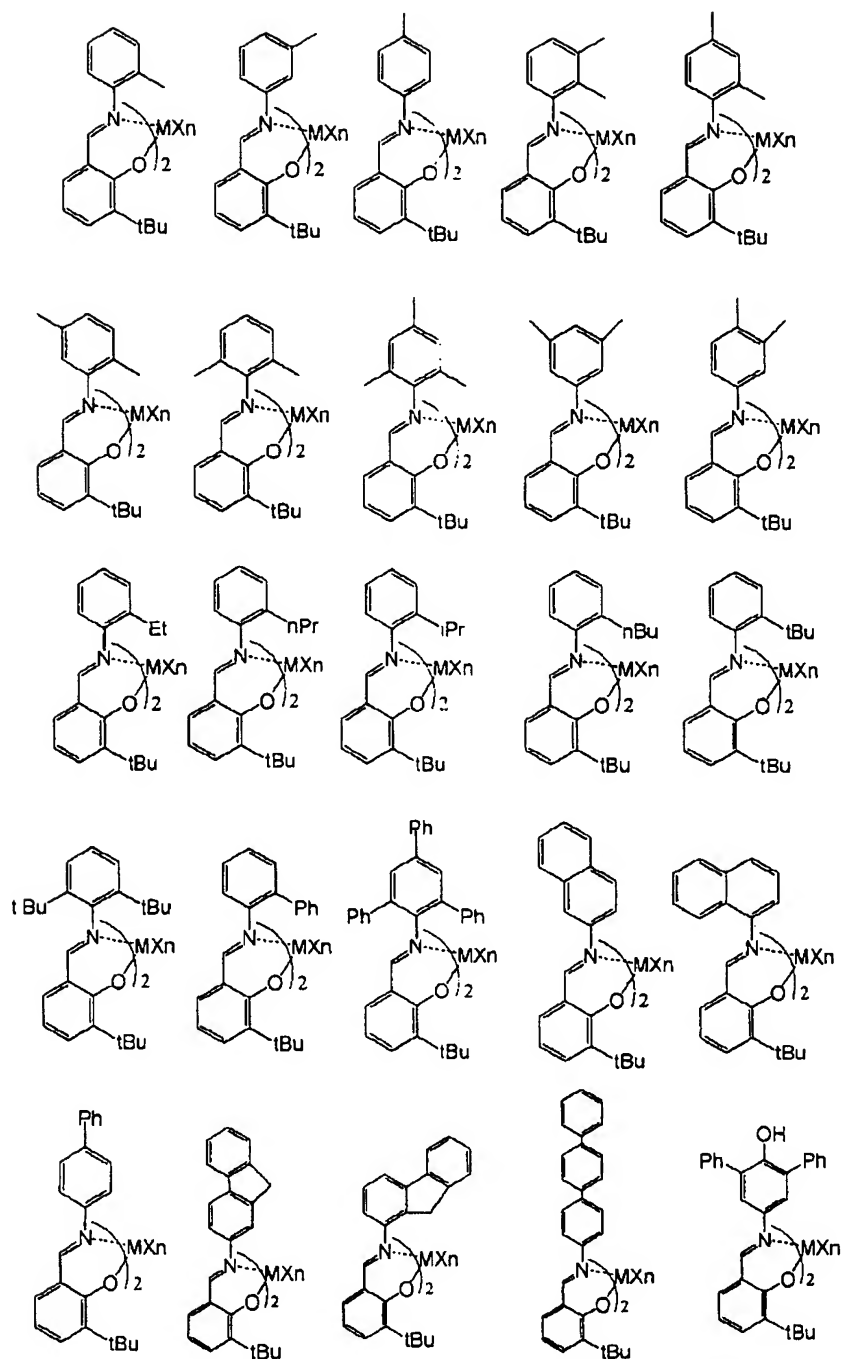
【0131】

【化14】



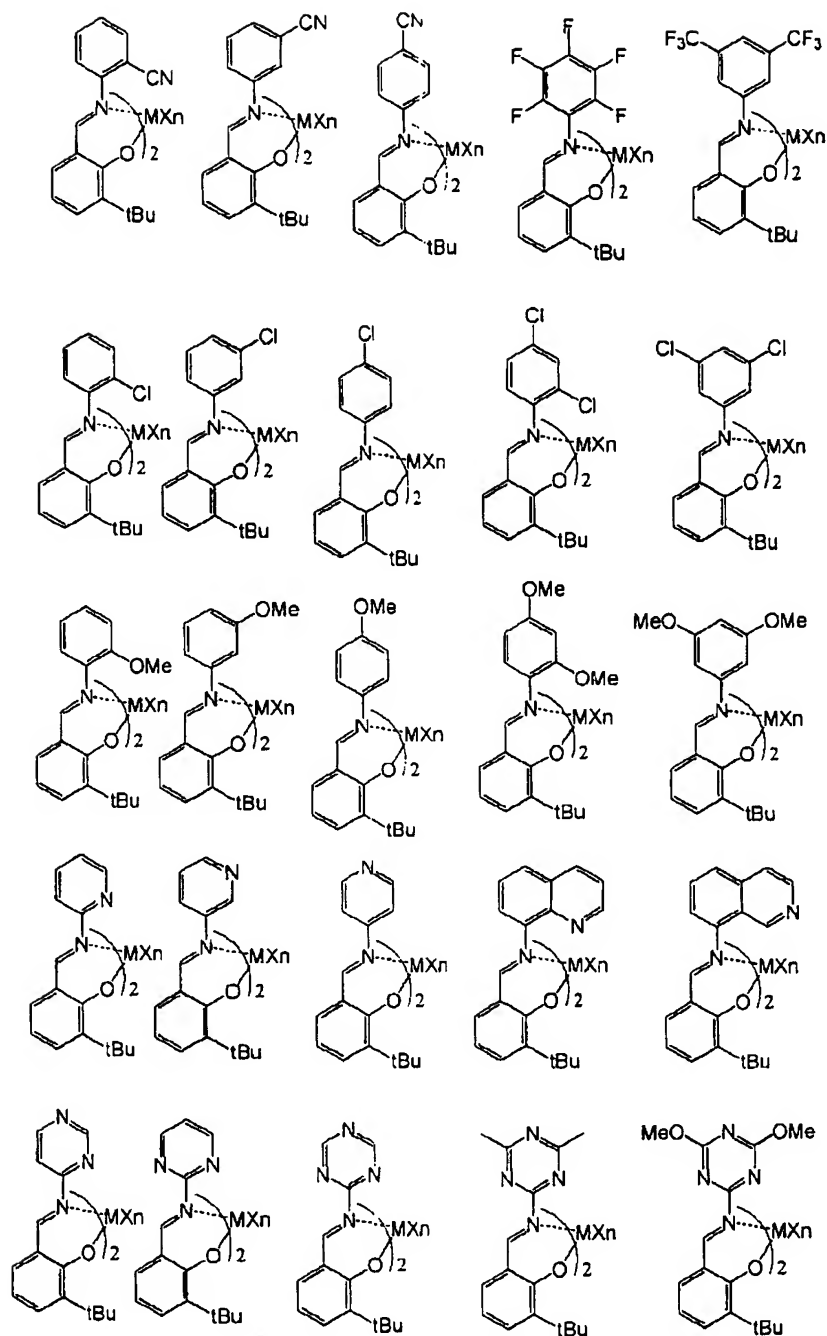
【0132】

【化15】



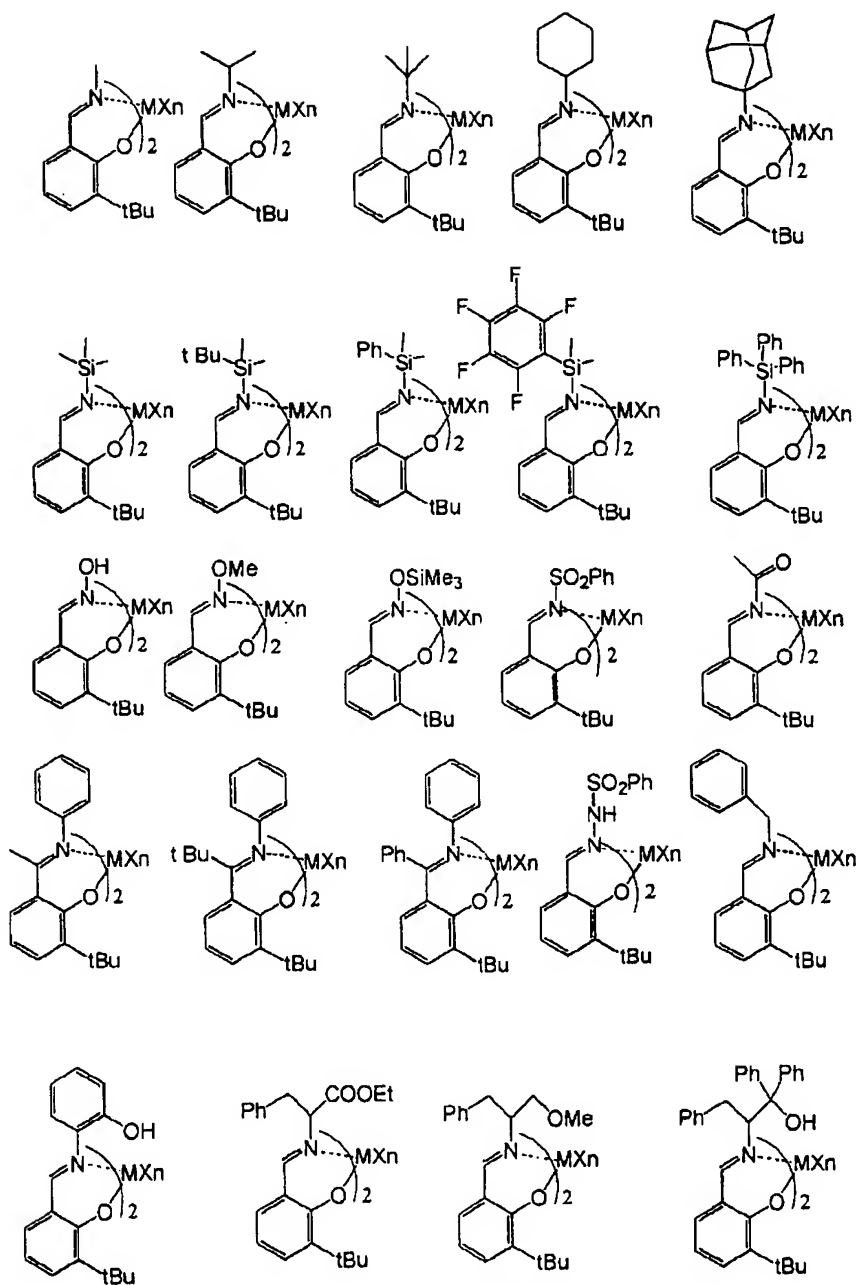
【0133】

【化16】



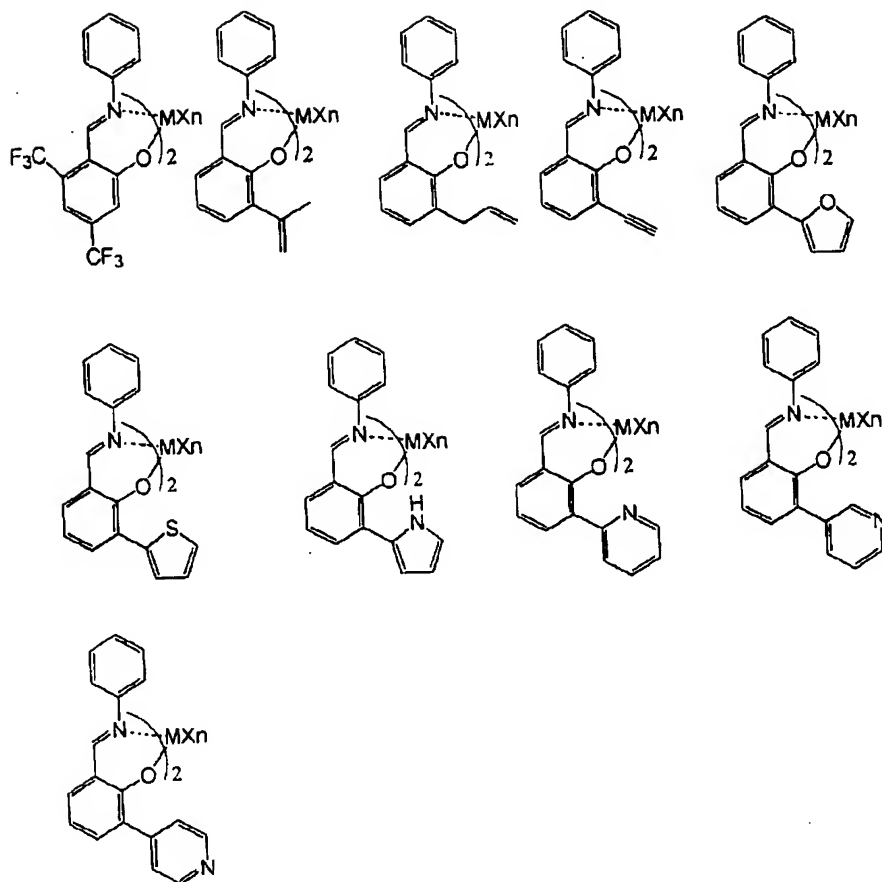
【0134】

【化17】



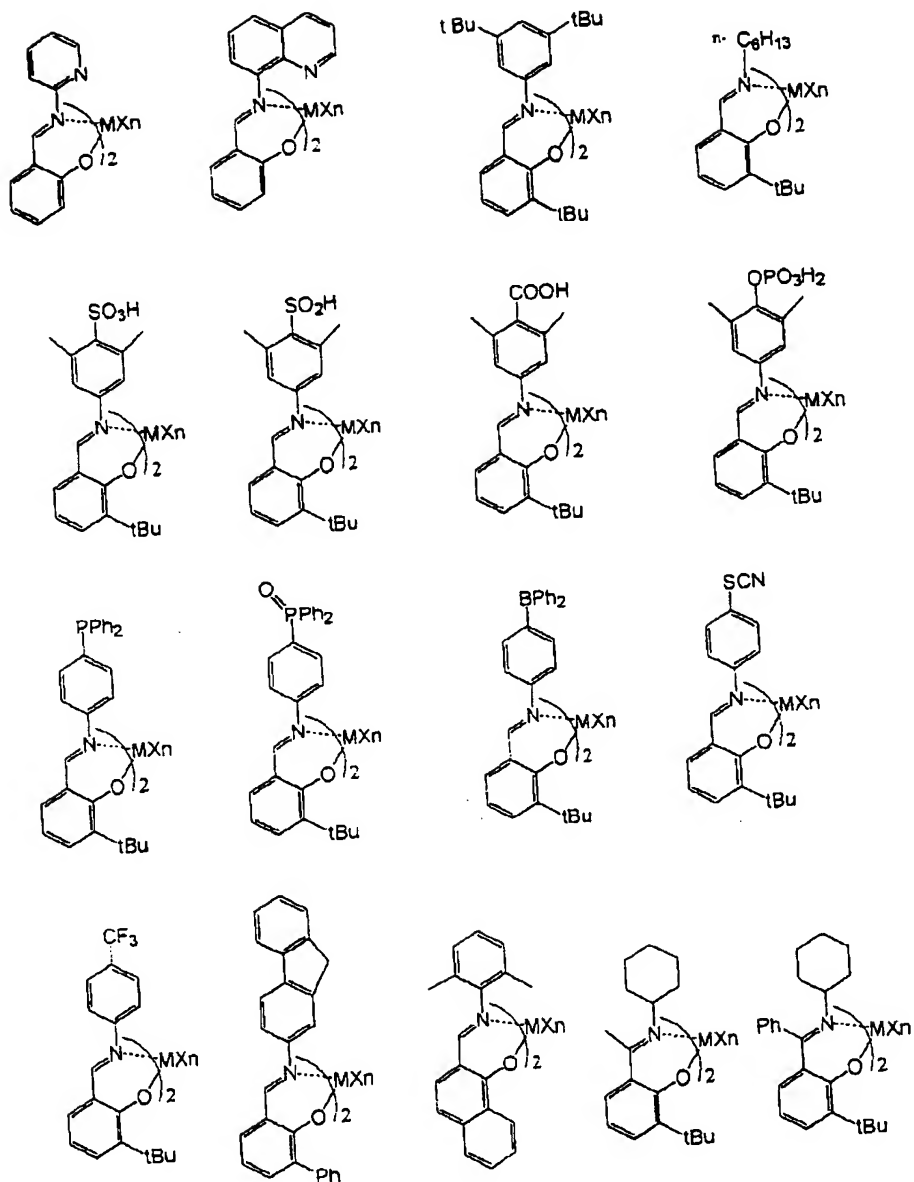
【0135】

【化18】



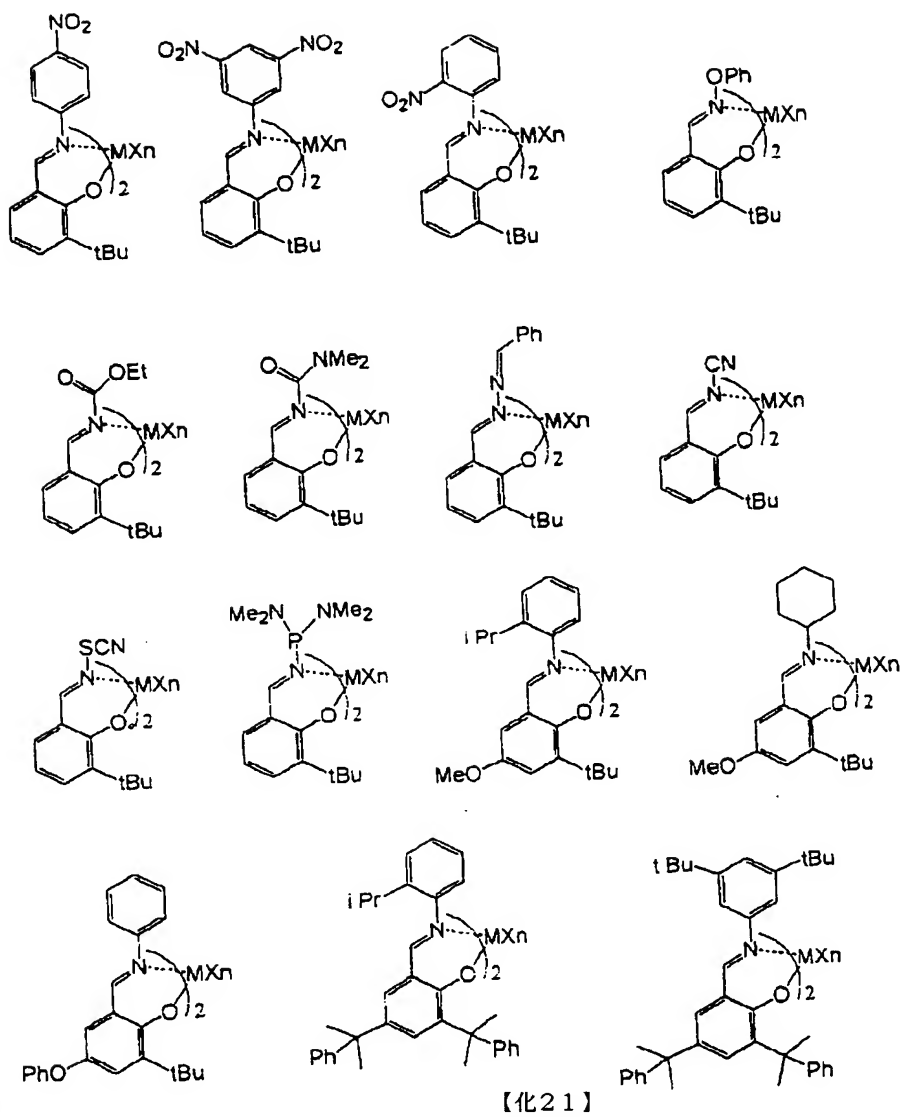
【0136】

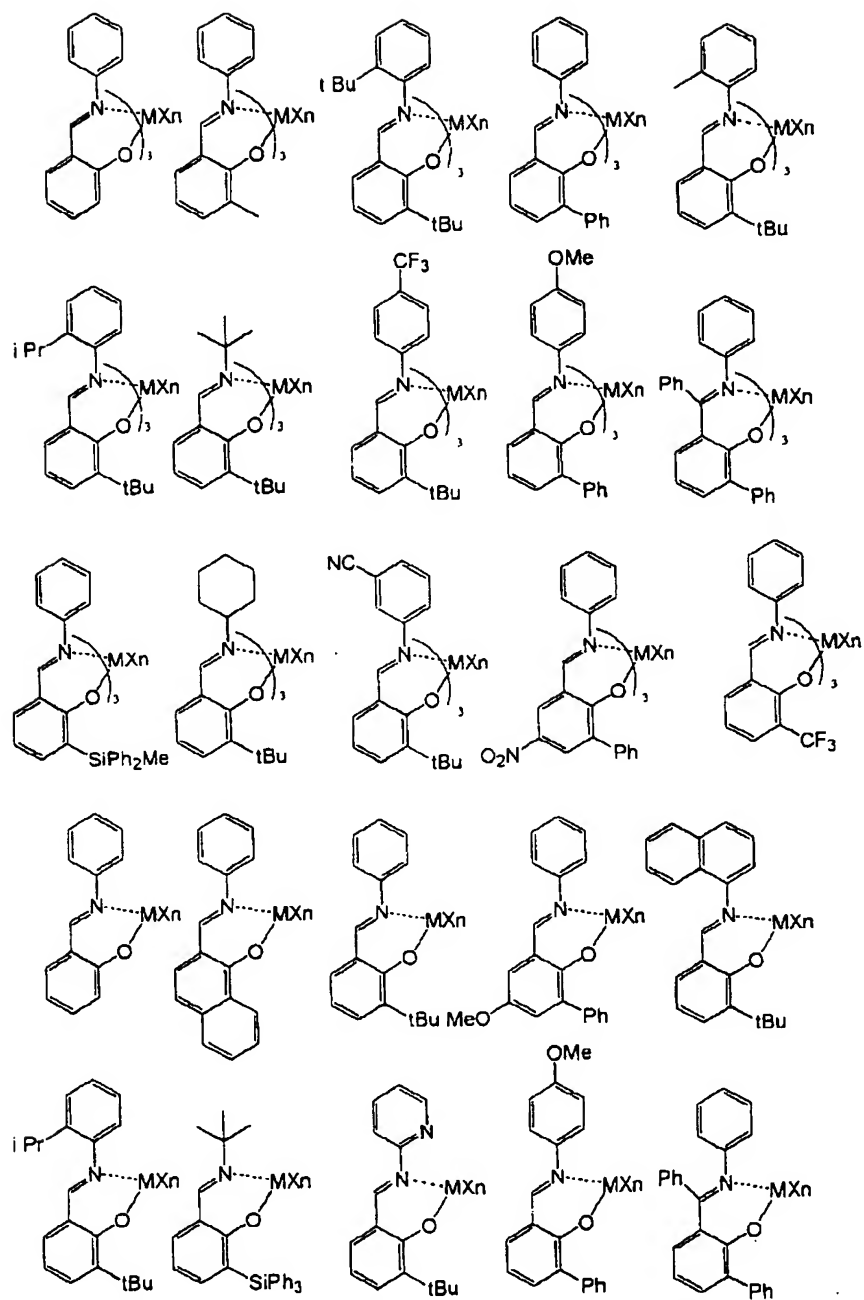
【化19】



【0137】

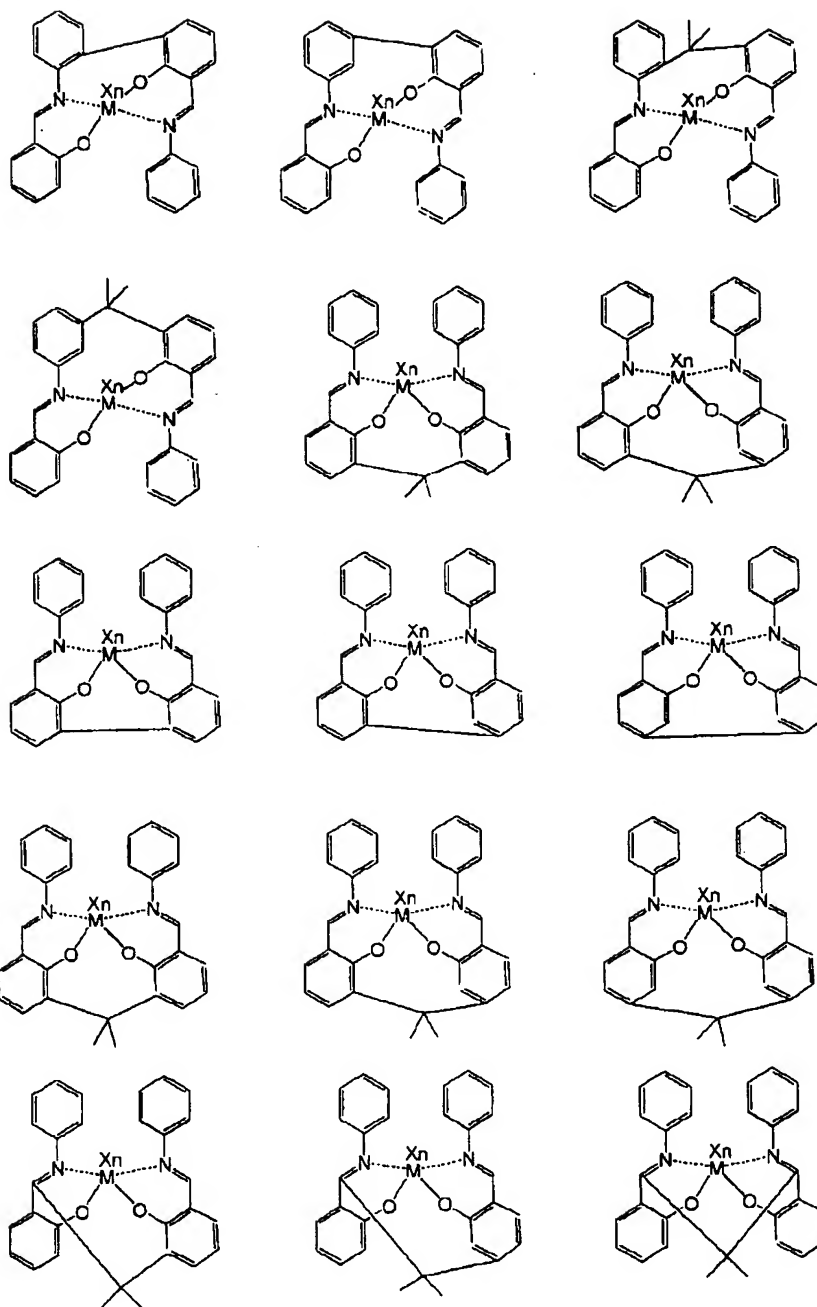
【化20】





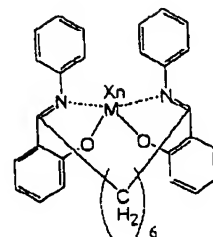
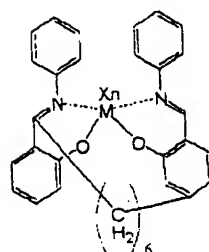
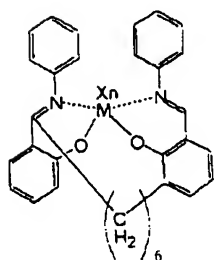
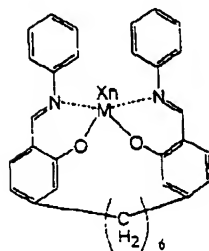
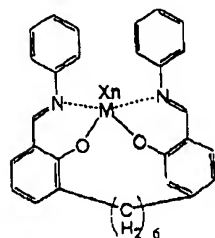
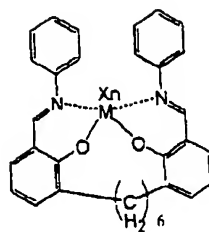
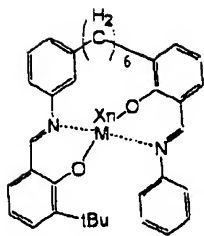
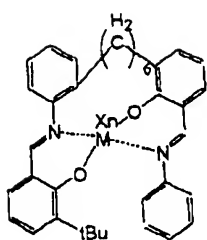
【0139】

【化22】



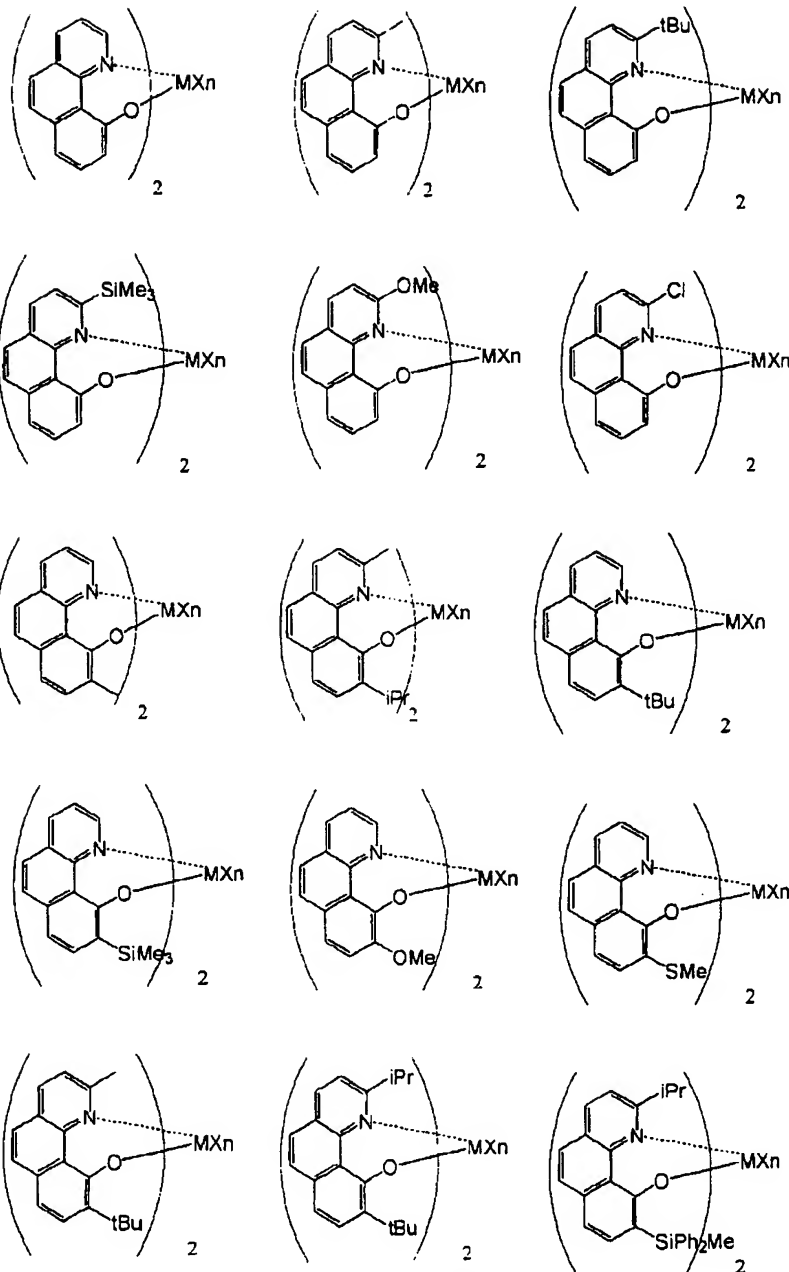
【0140】

【化23】



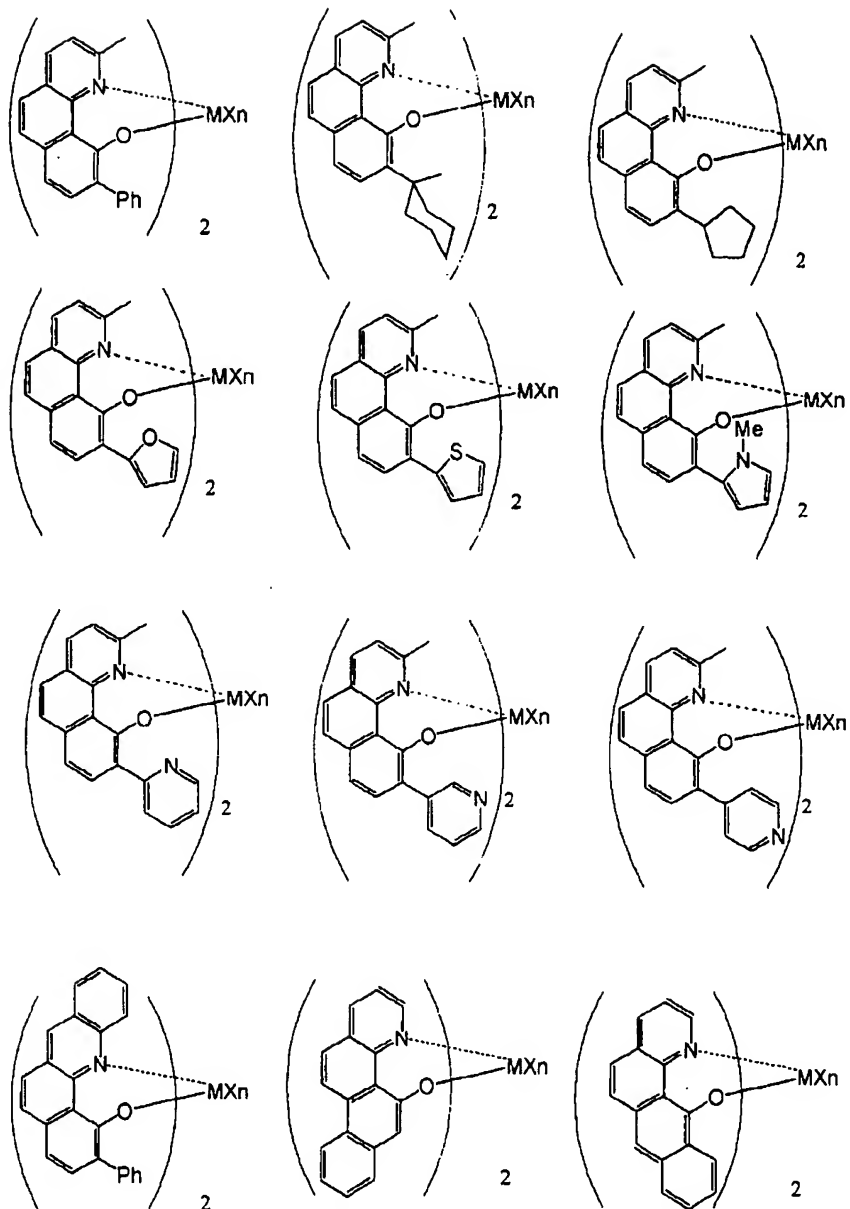
【0141】

【化24】



【0142】

【化25】



【0143】

【化26】